

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-125569

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>C 08 L 71/04  
67/00

識別記号

LQP  
LNZ

庁内整理番号

8016-4J  
6904-4J

④ 公開 昭和63年(1988)5月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

⑰ 特 願 昭61-271016

⑱ 出 願 昭61(1986)11月14日

⑲ 発 明 者 井 上 敬 之 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内  
⑲ 発 明 者 高 橋 浩 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内  
⑲ 発 明 者 紀 平 道 治 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内  
⑲ 発 明 者 山 内 伸 一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内  
⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
㉑ 代 理 人 弁理士 長谷 正久 外1名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1 発明の名称

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

## 2 特許請求の範囲

ポリフェニレンエーテル10～80重量%、エポキシ基を有するポリフェニレンエーテルとポリエステルとを反応せしめて得られたポリマー80～2重量%、および、熱可塑性ポリエステル10～80重量%を配合してなる耐溶剤性の改良されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

## 3 発明の詳細な説明

## (1) 発明の背景

本発明は、ポリフェニレンエーテル、エポキシ基を有するポリフェニレンエーテルとポリエステルとを反応せしめて得られたポリマーおよびポリエステルを配合した耐溶剤性、耐油性、成形性の改良された新規なポリフェニレンエーテル樹脂組成物に関する。

ポリフェニレンエーテルは、耐熱性が高く、し

かも強度、電気特性、寸法精度に優れているが、ベンゼン等の芳香族炭化水素やトリクレン等のハロゲン化炭化水素等の溶剤に侵されやすく、しかも成形性が悪い為単体では成形体とはなりにくいのが現状である。

ポリフェニレンエーテルの成形性を改良する方法として、ポリステレン系樹脂で希釈する方法が提案されており、この手法では、成形性は改良されるが、ポリステレン系の樹脂自体もベンゼン等の芳香族炭化水素やトリクレンの様なハロゲン化炭化水素等に侵される為、ポリステレン系樹脂を添加しても耐溶剤性は改良できない。

成形性を改良し、しかも耐溶剤性を向上させるには、熱可塑性のポリエステル樹脂を添加することが考えられるが、ポリフェニレンエーテルと熱可塑性ポリエステル樹脂を混合しても、得られる樹脂組成物は不均一であり、機械的強度の低下をもたらす。

本発明者らは、この様な問題を解決するには、ポリフェニレンエーテルと熱可塑性ポリエステル

樹脂組成物に、両者と非常に相溶性の良いエポキシ基を有するポリフエニレンエーテルとポリエステルとを反応せしめて得られたポリマーを配合することにより、ポリフエニレンエーテルと熱可塑性ポリエステル樹脂の均一な微細分散が可能となることに着目し、鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

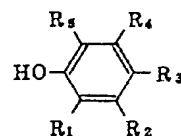
#### (II) 発明の概要

本発明は、ポリフエニレンエーテル、エポキシ基を有するポリフエニレンエーテルとポリエステルとを反応せしめて得られたポリマーおよび熱可塑性ポリエステル樹脂よりなる樹脂組成物に関する。

このような樹脂組成物は、ポリフエニレンエーテルの特色である耐熱性、強度、電気特性をあまり低下させることなく、しかも耐溶剤性を改良することができた。

#### (III) 発明の具体的説明

本発明でもちいられるポリフエニレンエーテルとは、一般式(I)で示めされる単環式フェノールを



(式中、 $R_1 \sim R_5$  は、水素、ハロゲン化炭化水素、炭化水素基もしくは置換炭化水素基から選ばれたもの)

単環式フェノール化合物として好ましいものとしては、2,6-ジメチルフェノール、2,6-ジブチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール、2,6-ジイソプロピルフェノール、2-メチル-6-イソプロピルフェノール、2-メチル-6-tert-ブチルフェノール等があげられる。又クレゾール、2,4,6-トリメチルフェノール等を共重合成分の少量部として選ぶことができる。また

ポリフエニレンエーテルにビニル芳香族化合物としてスチレン系重合体が少量部結合しているグラフト共重合体も使用することができる。

本発明で用いられるポリフエニレンエーテルは、クロロホルムを溶剤として、30℃で測定した固有粘度が0.15～0.65の範囲のものが用いられ、特に好ましくは、0.30～0.60の範囲のものである。固有粘度が0.15未満のものは、得られた組成物がもろく、機械的強度が低下するので好ましくない。また0.65をこえる固有粘度を有するポリフエニレンエーテルを用いた場合には、熱可塑性ポリエステル樹脂との粘度差が大きすぎて、良好な分散を得ることができず、本発明の目的には到達しない。

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂は、分子の主鎖中にエステル結合をもっているものであり、具体的には、ジカルボン酸またはその誘導体と二価アルコールまたは二価フェノール化合物とから得られる重縮合ポリエステル、ジカルボン酸またはその誘導体と環状エーテル化合物と

から得られる重縮合ポリエステル、ジカルボン酸の金属塩とジハロゲン化合物とから得られる重縮合ポリエステル、環状エステル化合物の開環重合によるポリエステルがあげられる。ここで酸無水物、エステル化物、酸塩化物をいう。ジカルボン酸は、脂肪族であつても芳香族であつても良いが、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、クロルフタル酸、シユウ酸、コハク酸、アジピン酸等があげられるが、好ましくは、芳香族ジカルボン酸類であり、特に好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸あるいはフタル酸をあげることができる。

二価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサメチレングリコール等があげられるが、好ましくは、エチレングリコール、ブタン-1,4-ジオールをあげることができる。二価フェノール化合物としては、例えば、ビスフェノールA、レゾルシノール等があげられる。環状エーテル化合物としては、エチレンオキサイド、

プロピレンオキサイド等をあげることができる。また環状化合物としては、 $\epsilon$ -カプロラクトン等をあげることができる。ジカルボン酸金属塩と反応させるジハロゲン化合物とは、上記二価アルコールまたは二価フェノール化合物の二つの水酸基を塩素または臭素といったハロゲン原子で置換することによつて得られる化合物をいう。

本発明の樹脂組成物に用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂は、上掲の原料を用いて公知の方法によつて製造されるが、その分子量は、フェノールとテトラクロルエタンの1:1重量比混合物を溶剤として、30℃で測定した固有粘度が0.50以上の範囲のもの、特に好ましくは、0.55以上のものが用いられる。固有粘度が0.50未満では、ポリフェニレンエーテルと熔融混練しても、良好な機械的物性が得られない。

本発明でもちいられるエポキシ基を有するポリフェニレンエーテルとポリエステルを反応せしめて得られるポリマーは、例えば下記の手法にて製造することができる。先ずポリフェニレンエーテ

ルとポリエステルを反応せしめて得られるポリマーは、2重量%以下ではポリフェニレンエーテルとポリエステルの良好な均一微細分散が得られない。

本発明の組成物には、目的に応じて更に酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、導電性付与剤、着色剤、多官能架橋剤、グラスファイバー等の繊維状強化剤、ゴム等の耐衝撃性改良剤等の添加剤を配合することができる。

本発明の組成物の製造方法としては、各成分を熔融混練するものであれば特に制限されるものではなく、任意の方法で行なわれる。例えば、押出機、ロールミル、パンバリーミキサー、ブラベンダー等が用いられる。

反応の温度はポリフェニレンエーテルとポリエステルが充分に熔融して混練できる温度、すなわち260～350℃、好ましくは270～330℃、特に好ましくは、280～310℃である。260℃未満であればポリエステルは熔融しにくいし、350℃をこえるとエポキシ基同志が反応

するアルカリ存在下でエポキシ基を有する化合物と加熱下で接触させることにより、ポリフェニレンエーテルの末端にエポキシ基を導入する。ついでこのポリマーにポリエステルを添加し、熔融状態で混練し、ポリフェニレンエーテルのエポキシ基とポリエステルの末端基を反応させることによつて得ることができる。

本発明におけるポリフェニレンエーテル、エポキシ基を有するポリフェニレンエーテルとポリエステルの配合割合は、ポリフェニレンエーテル10～80重量%、好ましくは15～75重量%、更に好ましくは20～70重量%、エポキシ基を有するポリフェニレンエーテルとポリエステルの配合割合は、ポリフェニレンエーテル10～80重量%、好ましくは15～75重量%、更に好ましくは20～70重量%である。

エポキシ基を有するポリフェニレンエーテルと

ポリエステルを反応せしめて得られるポリマーは、2重量%以下ではポリフェニレンエーテルとポリエステルの良好な均一微細分散が得られない。

以下実施例に使用される末端にエポキシ基を有するポリフェニレンエーテルとポリエステルとの反応せしめて得られたポリマーの製造例を示す。

#### 製造例1

乾燥したフラスコにクロロホルム溶液中30℃で測定した固有粘度が0.29である三菱油化社製ポリフェニレンエーテル100重量部を1500重量部のエピクロルヒドリンに溶解させる。ついで5重量部の苛性ソーダを10重量部の水で溶解させたものを添加し、攪拌下で100℃に昇温し、4時間反応させる。次いで室温付近まで冷却し、添加したエピクロルヒドリンの2倍容量のメタノールを添加しポリマーを析出させ、濾過後ポリマーをメタノール、水、メタノールの順で洗浄し、150℃、8時間、減圧で乾燥する。紫外線吸収スペクトル法により、未反応のフェノール末端基を定量したところ、84%フェノール基の末端にエポキシ基が導入されていることが確認された。

次に末端エポキシ化されたポリフェニレンエーテル100重量部に対し、クラレ社製の熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部を混合し、280℃に設定したブラベンダーで予熱2分、混練4分の計6分溶融混練した。溶融混練後の生成物をキシレン中に分散させ、沸点還流下1時間攪拌し、未反応のポリフェニレンエーテル及び末端エポキシ化ポリフェニレンエーテルを除去し、150℃、8時間、減圧乾燥し、ポリマー(A)を得た。

#### 製造例2

製造例1で使用したポリフェニレンエーテルの固有粘度を0.29から0.50に変更し、また添加する熱可塑性ポリエステル樹脂の重量を100重量部から60重量部に変更した以外は製造例1と同様の手法により、ポリマー(B)を得た。

#### 実施例

クロロホルム溶液により30℃で測定した固有粘度が表-1記載の通りであるポリフェニレンエーテル(三菱油化社製)、フェノールとテトラクロルエタンの1:1重量比の溶液により30℃で

測定した固有粘度が表-1記載の通りである熱可塑性ポリエステル(クラレ社製)、及び製造例1または2で示めた末端エポキシ化ポリフェニレンエーテルとポリエステルとを溶融混練して得られたポリマーを表-1の所定量で280℃に設定したブラベンダーに入れ、予熱2分、混練4分の計6分溶融混練した。得られたブレンド物の一部をサンプリングして走査型電子顕微鏡2,000倍にて分散状態の測定し、表-1に結果を示めた。またプレス成形法にて厚み3.2mmのシートをつくり、切削加工により試験片をつくり、アイゾット衝撃強度を測定した。またこの試験片を常温にてベンゼンに浸漬し、1時間後の表面状態を観察し、その結果を表-1に示めた。

(以下余白)

表-1

	ポリフェニレンエーテル		ポリエステル		EX-PPE/PET <sup>*)</sup>		分散 粒子径 μ	アイゾット 衝撃強度 kg-cm/cm	耐溶剤性 (ベンゼン)
	固有粘度	組成 wt%	固有粘度	組成 wt%	種類	組成 wt%			
実施例1	0.50	54	0.60	36	ポリマー(A)	10	1~5	3.7	○
2	〃	〃	〃	〃	ポリマー(B)	〃	0.5~5	3.9	○
3	〃	〃	0.75	〃	ポリマー(A)	〃	0.5~3	5.5	○
4	0.40	〃	0.60	〃	〃	〃	1~5	3.8	○
5	0.50	36	〃	24	ポリマー(B)	40	0.5~4	5.8	○
6	〃	24	0.75	56	〃	20	0.3~2	6.2	○
比較例1	0.50	60	0.60	40	—	—	5~15	2.1	○
2	〃	〃	0.75	〃	—	—	3~8	3.5	○

\*) EX-PPE/PET; 末端エポキシ化ポリフェニレンエーテルとポリエステルの溶融混練して得たポリマー

\*\*) ○; 表面状態変化なし

第1頁の続き

②発明者	真弓	順次	三重県四日市市東邦町1番地	三菱油化株式会社樹脂研究所内
------	----	----	---------------	----------------